

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-302227

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl.

C09B 67/08

(21)Application number : 07-110723

(71)Applicant : NIPPON CHIBAGAIGII KK

(22)Date of filing : 09.05.1995

(72)Inventor : TSUBOKAWA NORIO
YAMAMOTO HIROSHI

(54) PRODUCTION OF GRAFTED ORGANIC PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject pigment, improved in dispersion stability of a grafted polymer in a good solvent such as benzene and good in compatibility with a resin, etc., by radically polymerizing a polymer on the surface of an organic pigment.

CONSTITUTION: A radical producing species introduced into the surface of an organic pigment, preferably an ester (e.g. t-butyl hydroperoxide) or an azo compound [e.g. 2,2'-azobis[2-hydroxymethylpropionitrile]] is reacted with a vinyl monomer at, e.g. 50-120° C for 10min to 10hr while stirring the mixture in a nitrogen gas stream. Furthermore, terephthaloyl dichloride and adipoyl dichloride are preferably reacted with an organic pigment in the presence of pyridine in a solvent such as benzene at 40-80° C for 30min to 16hr prior to the polymerization to bind the acyl chlorides to N atom of a primary or a secondary amine on the surface of the pigment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the organic pigment by which vinyl polymer was graft-ized by the organic pigment front face characterized by carrying out the radical polymerization of the vinyl monomer to the radical generating kind introduced into the organic pigment front face.

[Claim 2] The manufacturing method of claim 1 whose radical generating kind is peroxy ester or an azo compound.

[Claim 3] The manufacturing method of the organic pigment by which the polymer was graft-ized by the organic pigment front face characterized by carrying out the cationic polymerization of the monomer to the cation generating kind introduced into the organic pigment front face.

[Claim 4] The manufacturing method of claim 3 whose cation generating kind is a carboxyl group, a reed RIUMU perchlorate radical, or an acyl chloride radical.

[Claim 5] The manufacturing method of the organic pigment by which the polymer was graft-ized by the organic pigment front face characterized by carrying out the anionic polymerization of the monomer to the anion generating kind introduced into the organic pigment front face.

[Claim 6] The manufacturing method of the organic pigment by which polyamino acid (CO-CH(R)-NH)_n was graft-ized by the organic pigment front face characterized by making an N-carboxy-alpha-amino-acid anhydride react to the amino group on the front face of an organic pigment, and carrying out anion ring opening polymerization to it.

[Claim 7] The manufacturing method of the organic pigment by which the polymer was graft-ized by the organic pigment front face characterized by making a living polymer react to the amino group on the front face of an organic pigment.

[Claim 8] The manufacturing method of claim 7 from which a living polymer is obtained by the cationic polymerization of isobutyl-vinyl ether or 2-methyl-2-iso oxazoline.

[Claim 9] The manufacturing method of any 1 term of claims 1-8 whose organic pigment is a perylene pigment, a quinacridone pigment, an azo pigment, an anthraquinone pigment, a phthalocyanine pigment, a dioxazine pigment, an isoindolinone pigment, an iso indoline pigment, an indigo pigment, a kino FUTARON pigment, or a pyrrolo pyrrole pigment.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the organic pigment by which the dispersibility with which the polymer was graft-ized by the organic pigment front face, and compatibility have been improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] When blending an organic pigment with synthetic resin, ink, a coating, etc. and coloring, the dispersibility in a medium and compatibility with resin become a problem. In order to improve this conventionally, the approach (JP,55-120664,A) of carrying out coat immobilization of the pigment front face with a resultant with an anionic high molecular compound, a cationic surface active agent, or a cationic high molecular compound, the approach (JP,5-222313,A) of covering a pigment particle with a vinyl polymerization object or a cellulose polymer, etc. are learned. Moreover, dispersibility etc. is not enough although the method (JP,52-135337,A) of making a pigment carry out the graft polymerization of the vinyl monomer in the aqueous phase to the bottom of existence of anionic or a cationic emulsifier, and a reducing agent is learned.

[0003]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of an organic pigment that the polymer was graft-ized by the organic pigment front face, and can be carried out by some following approaches.

(A) How to carry out the radical polymerization of the vinyl monomer to the radical kind introduced into the organic pigment front face.

(B) How to carry out the cationic polymerization of the monomer to the cation generating kind introduced into the organic pigment front face.

(C) How to carry out the anionic polymerization of the monomer to the anion generating kind introduced on the surface of the organic pigment. Or the approach of making an N-carboxy-alpha-amino-acid anhydride react to the amino group on the front face of an organic pigment, and carrying out anion ring opening polymerization to it.

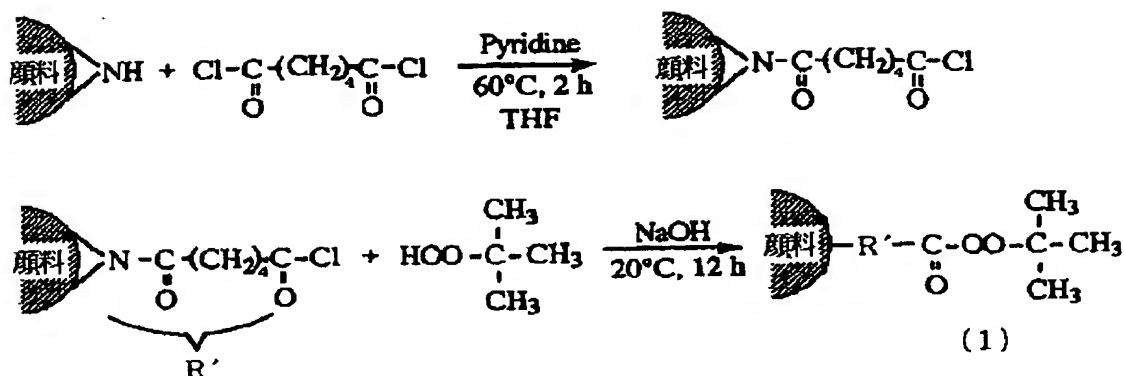
(D) How to make a living polymer react to the amino group on the front face of an organic pigment.

[0004] In order to face enforcing A law, B law, and the C method and to introduce a radical kind, a cation kind, or an anion kind into an organic pigment front face, it can carry out through an acyl chloride radical. As for installation of an acyl chloride radical, what the acyl chloride combined with N atom of the 1st class amine on the front face of an organic pigment or secondary amine is obtained by making dicarboxylic acid dichloride, for example, terephthalic acid dichloride, adipic-acid dichloride, and an organic pigment react to the bottom of existence of a pyridine at 40-80 degrees C for 30 minutes to 16 hours in benzene, toluene, a xylene, THF, dichloromethane, a dichloroethane, a hexane, and a solvent like the ether. This thing is dried at 20-40 degrees C for 2 to 18 hours.

[0005] A — Law A — law is a radical polymerization method and t-butyl hydro peroxide and an azo compound are raised, for example as a radical generating kind which should be introduced into the acyl chloride combined with the above-mentioned organic pigment. As an azo compound, 2 and 2'-azobis [2-hydroxymethyl propionitrile], 2, and 2'-azobis [(imidazoline-2-IRU) a propane] is used. This reaction is made to react to the bottom of existence of a base like sodium hydroxide in the above-mentioned organic solvent. The reaction formula at the time of using t-butyl hydro peroxide as a radical kind is as follows, and the organic pigment (1) into which t-butyl par OKISHIESUTERU radical was introduced is obtained. The obtained pigment (1) is filtered, and after washing, at a room temperature, the vacuum drying of it can be carried out and it can be saved with a methanol, an acetone, etc.

[0006]

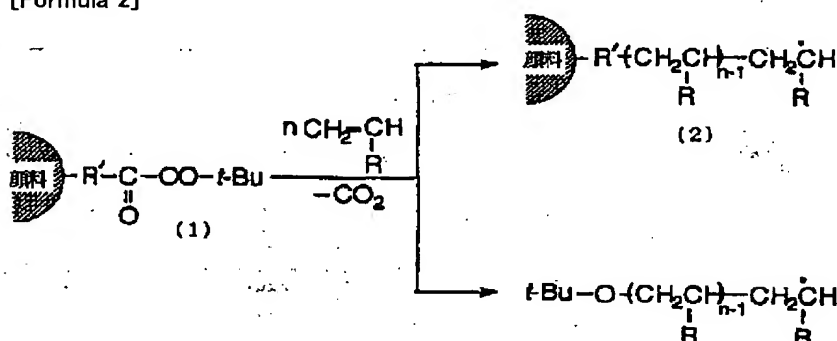
[Formula 1]



[0007] Next, this pigment (1) is mixed with a vinyl monomer, stirring under a nitrogen air current, at 50–120 degrees C, it heats for 10 minutes to 10 hours, and a radical polymerization is carried out. This reaction is as being shown in a degree type, and the chain started by decomposition of a peroxide initiator adds a monomer one after another, and grows.

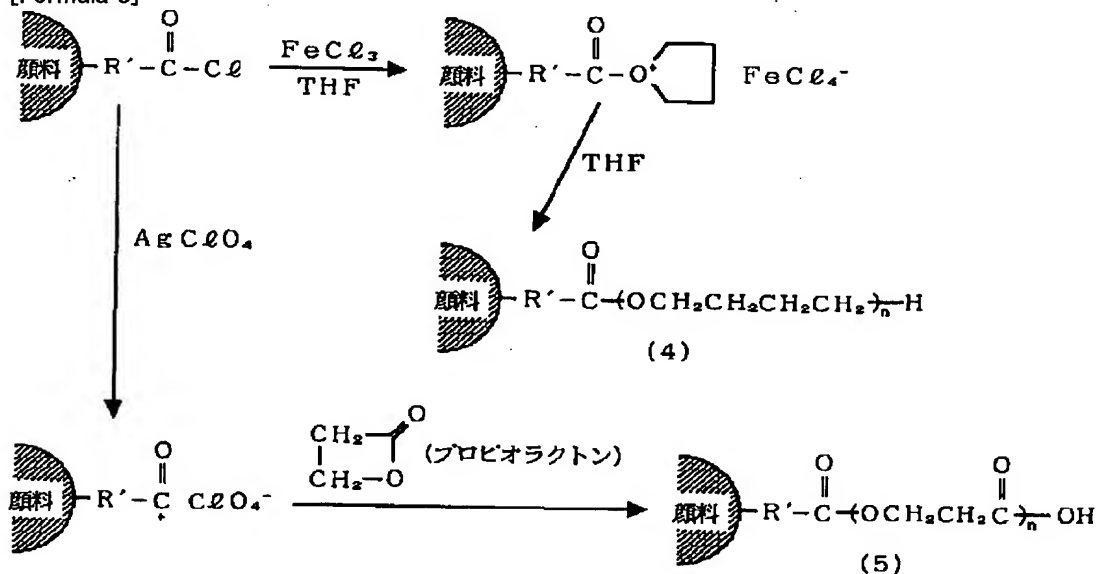
[0008]

[Formula 2]



[0009] B law is a cationic polymerization method B law, and the acyl chloride combined with the above-mentioned organic pigment front face can be used as it is. Furthermore, in order to introduce another cation kind, it can carry out by making reed RIUMU perchlorate ($\text{R-CO}^+\text{ClO}_4^-$) generate by making silver perchlorate (AgClO_4) the benzoate which corresponds by making it react with 2, 4, and 6-trihydroxy benzoic acid react again. This reaction should be shown in a degree type, [0010]

[Formula 3]

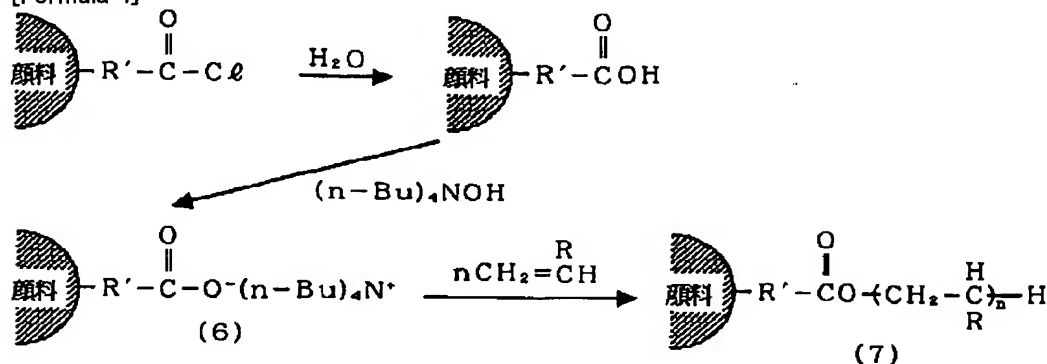


[0011] The organic pigment (4) by which the polyether was graft-ized can be obtained by carrying out the polymerization of the THF to the bottom of existence of ferric chloride at -60 degrees C - 40 degrees C by making obtained $\text{-R}'\text{-COCl}$ into an initiator for 20 minutes to 3 hours. Moreover, AgClO_4 Propiolactone can be made to be able to react at -60 degrees C - 40 degrees C in benzene, toluene, and a solvent like dichloromethane by the ability

making into an initiator $-R'-CO+ClO_4-$ which was made to react and was obtained for 30 minutes to 6 hours, for example, the organic pigment (5) by which the polymer was graft-ized can be obtained.

[0012] The C method C method is an anionic polymerization method, and generation of an anion kind should be shown in the following reaction formula, [0013]

[Formula 4]



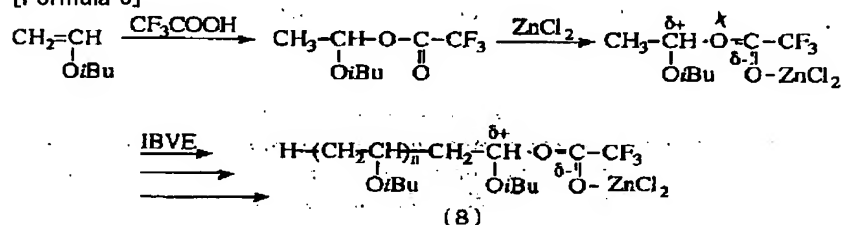
[0014] It can carry out by making tetrabutylammonium hydroxide react after hydrolyzing the acyl chloride combined with the above-mentioned organic pigment front face. The graft-ized organic pigment (7) is obtained by carrying out anionic polymerization to a vinyl monomer by making generated $R-COO^-(n-Bu)_4N^+$ (6) into an initiator. Moreover, if an N-carboxy-alpha-amino-acid anhydride is made to react to an organic pigment and anionic polymerization is carried out, for example to it, polyamino acid (CO-CHR-NH) n which the ring cleft and generated will combine with the amino group on the front face of an organic pigment, and will be graft-ized.

[0015] The D method D method is an approach of making a living polymer reacting to an organic pigment.

[0016] ** Manufacture of the polymer cation (8) of the isobutyl vinyl ether used as a living polymer is shown by the degree type.

[0017]

[Formula 5]

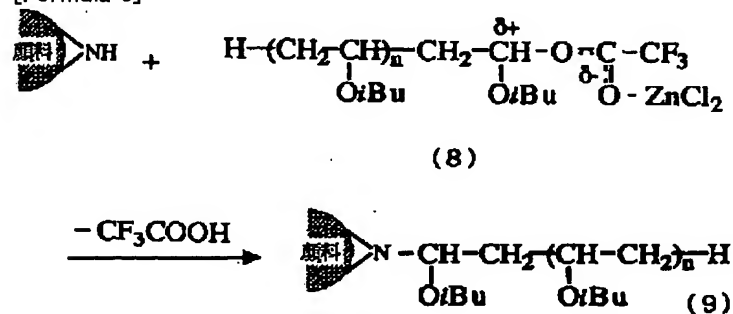


[0018] That is, isobutyl vinyl ether (IBVE) is made to react in a solvent like trifluoroacetic acid, and benzene, toluene, dichloromethane, a dichloroethane, THF, ethanol and an acetone, a zinc chloride is added to this resultant and a living polymer (8) is obtained by making it react for 20 minutes to 30 hours, and carrying out a polymerization at $-10-120$ degrees C.

[0019] By making an organic pigment add and react to the obtained living polymer (8), the organic pigment (9) which the isobutyl vinyl ether polymer combined with the 1st class amino group or the 2nd class amino group of a pigment, and was graft-ized as shown in a degree type generates.

[0020]

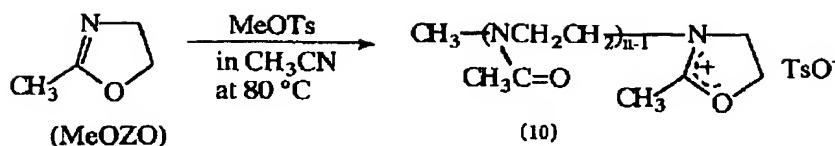
[Formula 6]



[0021] ** The polymer (10) of the 2-methyl-2-iso oxazoline (MeOZO) used as a living polymer is manufactured by making MeOZO react to the bottom of existence of p-toluenesulfonic acid (MeOTs) in an acetonitrile, as shown in a degree type.

[0022]

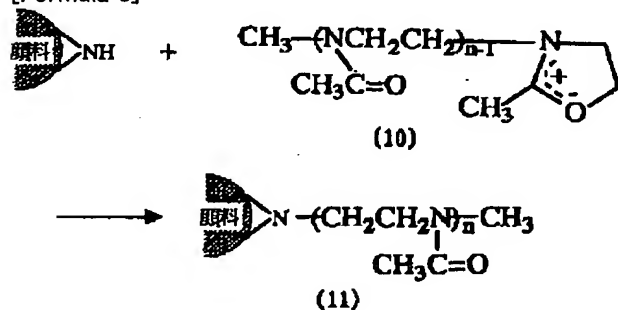
[Formula 7]



[0023] By making it react, as added an organic pigment to the obtained living polymer (10) and shown in a degree type, the organic pigment (11) graft-ized in Pori MeOZO is obtained.

[0024]

[Formula 8]

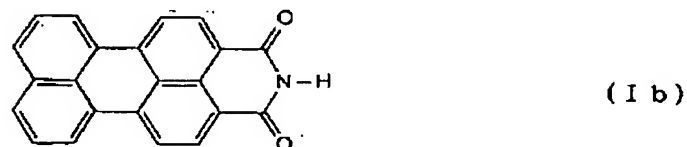
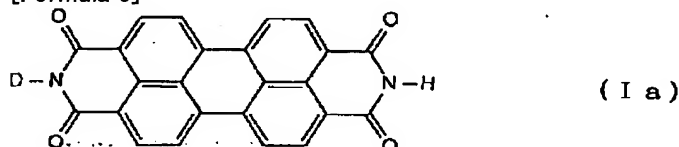


[0025] Especially as an organic pigment, the organic pigment which has the 1st class amino group or the 2nd class amino group is desirable, for example, a perylene pigment, a quinacridone pigment, an azo pigment, an ANTOKIRA quinone pigment, a phthalocyanine pigment, a dioxazine pigment, an isoindolinone pigment, an iso indoline pigment, an indigo pigment, a kino FUTARON pigment, and a pyrrolo pyrrole pigment are mentioned, and it is specifically the following pigment.

[0026] As a perylene pigment, the PIRIREN carboxy imide expressed with a degree type (Ia) or (Ib) is contained.

[0027]

[Formula 9]

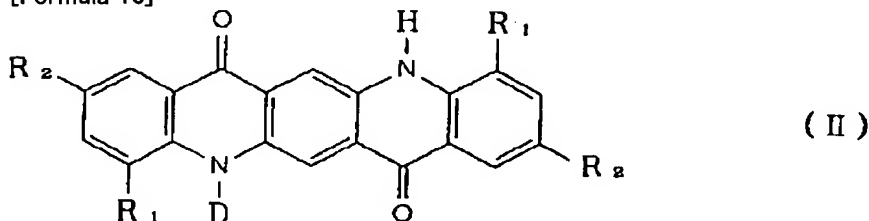


[0028] (The inside of a formula and D are a hydrogen atom, C1-C6 alkyl group, a phenyl group, a halogen, or C1-C4 alkyl group. The benzyl or the phenethyl radical which may be permuted by alkyl is shown)

[0029] As a quinacridone pigment, what is expressed with a degree type (II) is contained.

[0030]

[Formula 10]

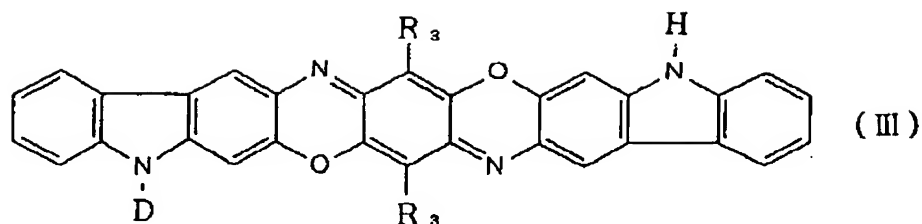


[0031] (R1 and R2 show a hydrogen atom, a halogen atom, C1-C18 alkyl group, C1-C4 alkoxy group, or a phenyl group among a formula, respectively, and D is the same as the above-mentioned)

[0032] As a dioxazine pigment, what is expressed with a degree type (III) is contained.

[0033]

[Formula 11]

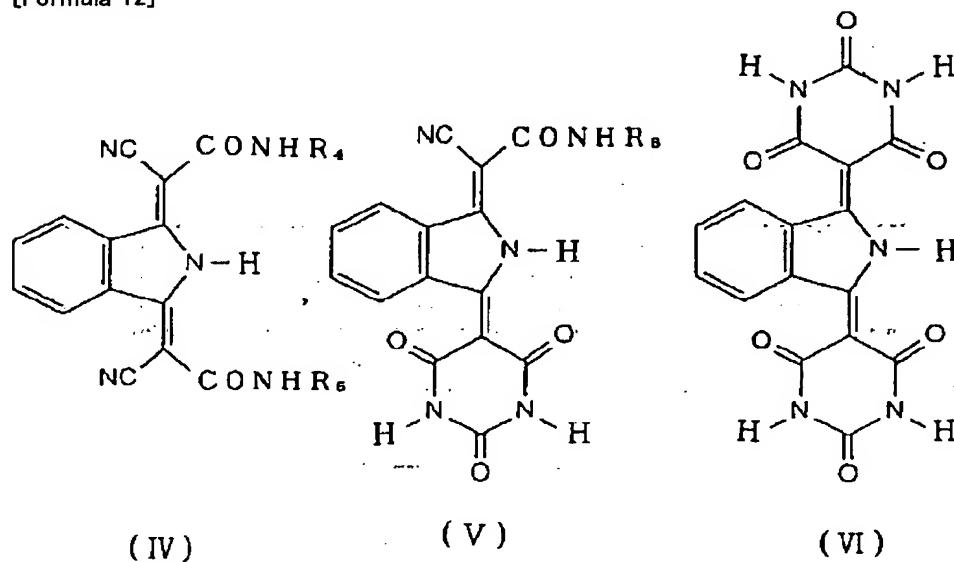


[0034] (R3 shows a hydrogen atom, a halogen atom, or C1-C18 alkyl group among a formula, and D is the same as the above-mentioned)

[0035] As an iso indoline pigment, what is expressed with a formula (IV), (V), or (VI) is contained.

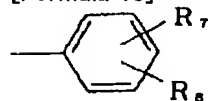
[0036]

[Formula 12]



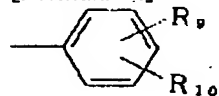
[0037] (The inside of a formula, and R4) [0038]

[Formula 13]



[0039] Example; R5 A hydrogen atom, C1-C18 alkyl group, benzyl, or formula [0040]

[Formula 14]

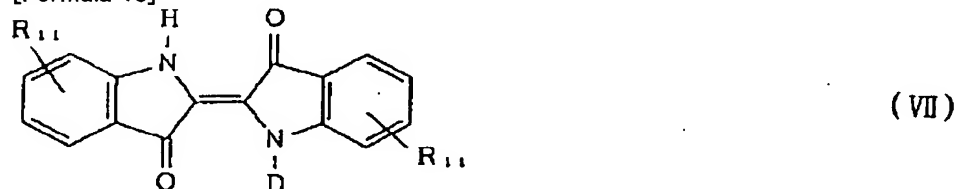


[0041] example; — R6 R4 the same semantics — being shown —; R7, R8, and R9 R10 [and] — respectively — a hydrogen atom, C1-C18 alkyl group, and C1-C4 An alkoxy group, a halogen atom, or a trifluoromethyl radical is shown.

[0042] What is expressed with a formula (VII) is contained as an indigo pigment.

[0043]

[Formula 15]

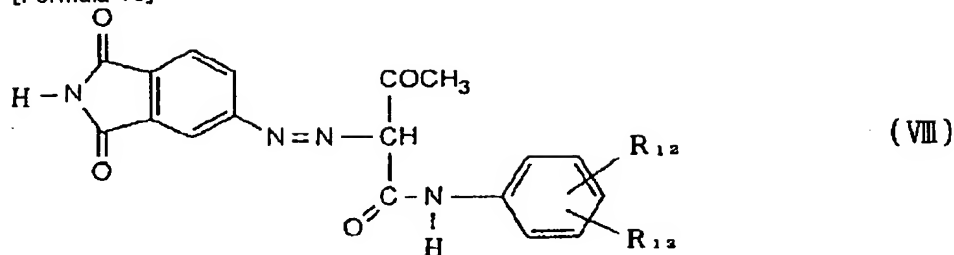


[0044] (R11 shows a hydrogen atom, a cyano group, C1-C4 alkyl group, C1-C4 alkoxy group, or a halogen atom among a formula, and D is the same as the above-mentioned)

[0045] As an azo pigment, the azo benzoimidazolone expressed with a formula (VIII) is contained.

[0046]

[Formula 16]

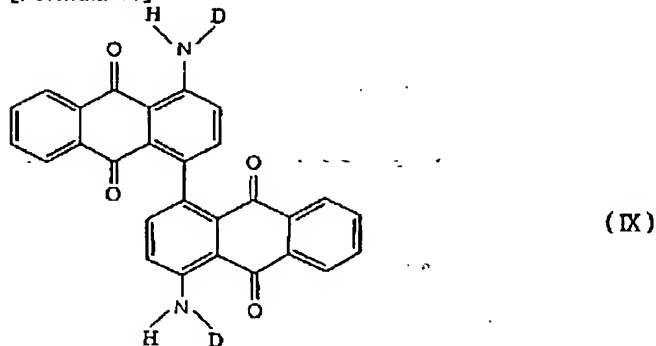


[0047] (R12 and R13 show a hydrogen atom, a halogen atom, C1-C4 alkyl group, and C1-C4 alkoxy group among a formula, respectively)

[0048] What is expressed with a formula (IX) is contained as an anthraquinone pigment.

[0049]

[Formula 17]

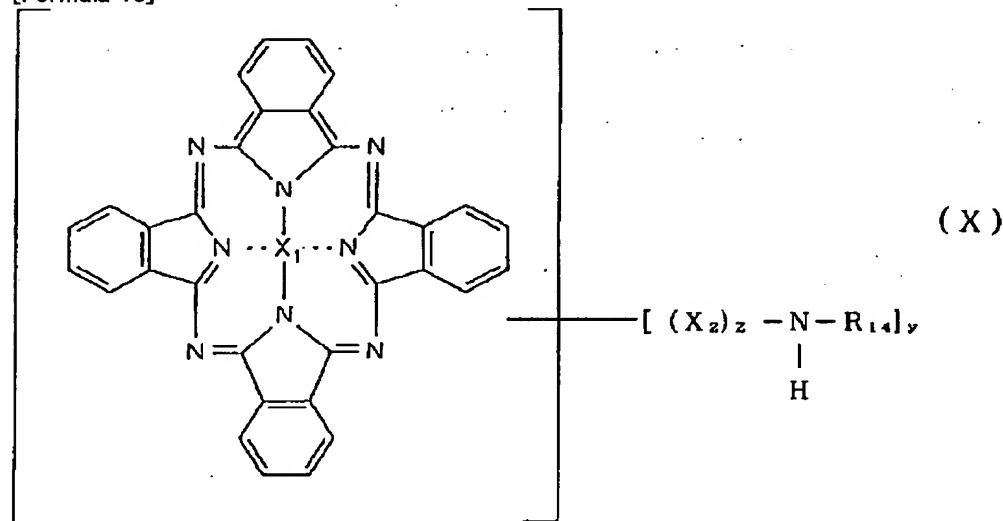


[0050] (The inside of a formula and D are the same as the above-mentioned)

[0051] What is expressed with a formula (X) is contained as a phthalocyanine pigment.

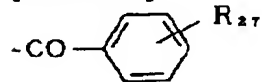
[0052]

[Formula 18]



[0053] the inside of a formula, and X — one H2, Zn, nickel and Fe, or V — being shown —;X2 —CH(R15)— or —SO2— being shown —;R14 — a hydrogen atom, C1-C4 alkyl group, —NHR15, —NHCOR16, —COR16, or a formula [0054]

[Formula 19]

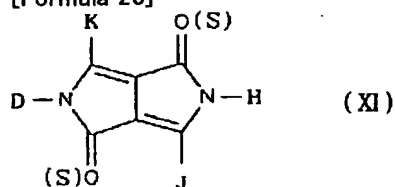


[0055] Example; R15 is a hydrogen atom or C1-C4. An alkyl group is shown and;R16 are C1-C4. An alkyl group is shown and;R17 are a hydrogen atom, a halogen atom, and C1-C4. An alkyl group or C1-C4 An alkoxy group is shown;z shows 0 or 1, and;y shows the integer of 1-4.

[0056] As a pyrrolo pyrrole pigment, the pyrrolo [3 and 4-C] pyrrole expressed with a formula (XI) is contained.

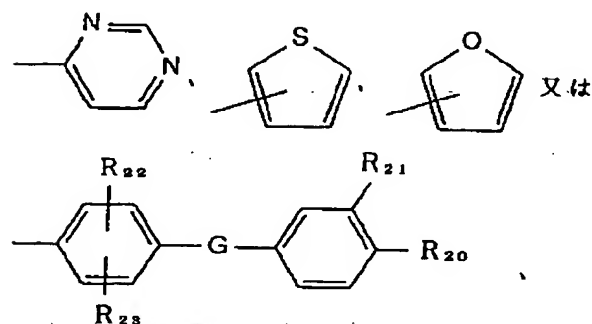
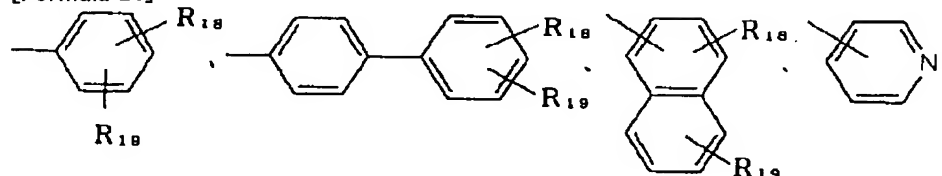
[0057]

[Formula 20]



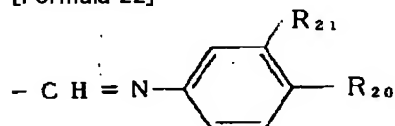
[0058] (The inside of a formula, and K and J are a formula, respectively.) [0059]

[Formula 21]



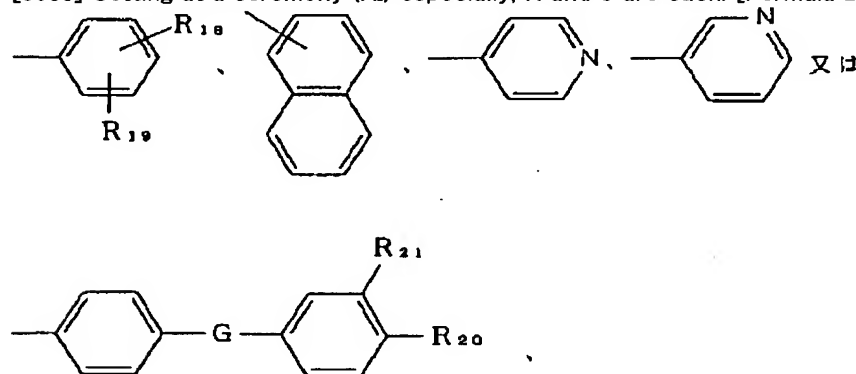
[0060] Example; R18 and R19 are a hydrogen atom, a halogen atom, C1-C18 alkyl group, C1-C18 alkoxy group, a C1-C18 alkyl sulfhydryl group, a C1-C18 alkylamino radical, a cyano group, a nitro group, a phenyl group, a trifluoromethyl radical, and C5-C6, respectively. A cyano alkyl group, $-\text{CH}=\text{N}-$ (C1-C18 alkyl), formula [0061]

[Formula 22]



[0062] An imidazolyl radical, a pyrazolyl radical, a thoria ZORIRU radical, a piperazinyl radical, A pyrrolyl radical, an oxazolyl radical, a benzoxazolyl radical, a benzothiazolyl radical, A benzo imidazolyl radical, a mol HORINIRU radical, a piperazinyl radical, or a pyrrolidinyl radical is shown.; G $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, O-, -S-, -SO-, -SO₂-, or -NR₂₄ is shown.; R₂₀ and R₂₁, respectively - A hydrogen atom, A halogen atom and C1-C6 An alkyl group, C1-C18 alkoxy group, or a cyano group is shown, and; R₂₂ and R₂₃ are a hydrogen atom, a halogen atom, or C1-C6, respectively. An alkyl group is shown and; R₂₄ are a hydrogen atom or C1-C6. An alkyl group is shown.

[0063] Setting at a ceremony (XI) especially, K and J are each. [Formula 23]



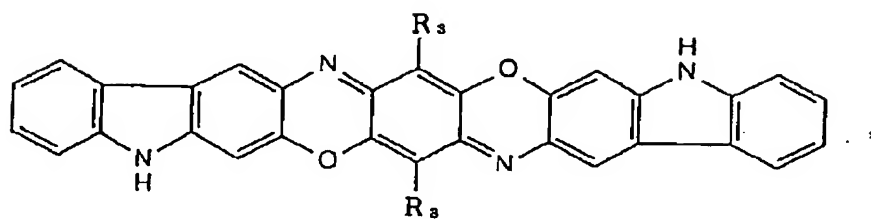
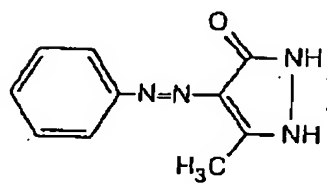
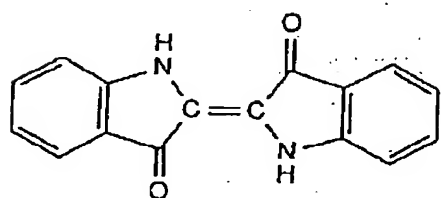
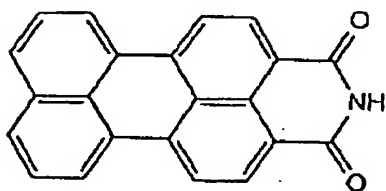
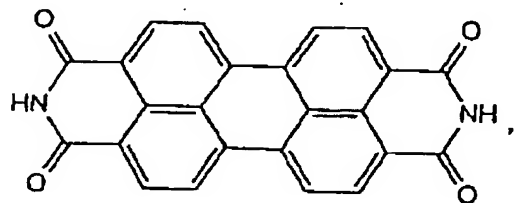
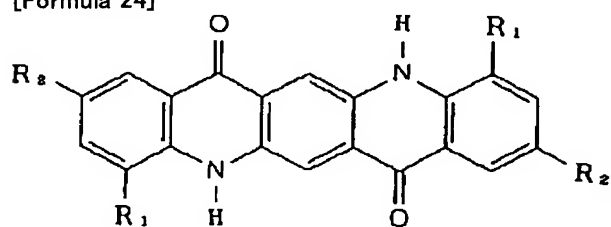
[0064] R18 and R19, respectively Example; A hydrogen atom, a chlorine atom, a fluorine atom, C1-C4 alkyl group, C1-C6 An alkoxy group and C1-C6 An alkylamino radical, a cyano group, or a phenyl group is shown.; G - O-, -NR₂₄, -N=N-, or -SO₂- is shown.; R₂₀ and R₂₁ show a hydrogen atom, respectively, and, as for; R₂₄, what shows a hydrogen

atom, a methyl group, or an ethyl group is desirable.

[0065] The following are further contained in the organic pigment used by this invention.

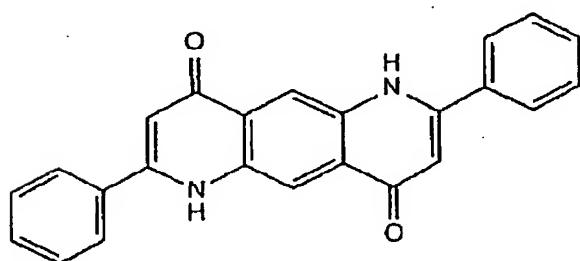
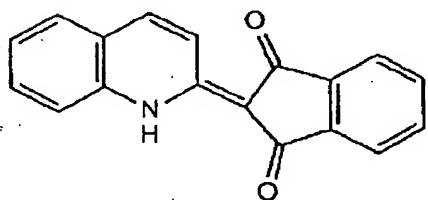
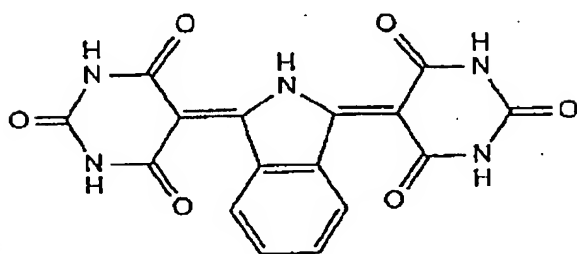
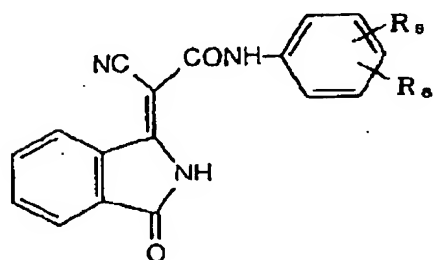
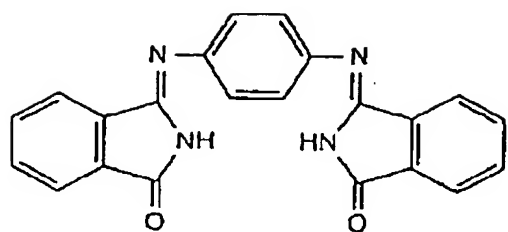
[0066]

[Formula 24]

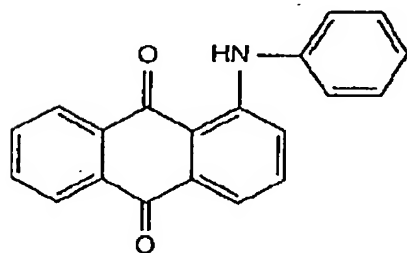
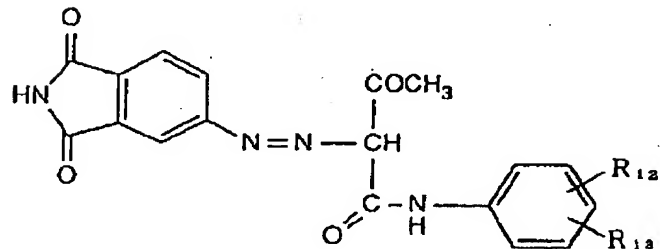
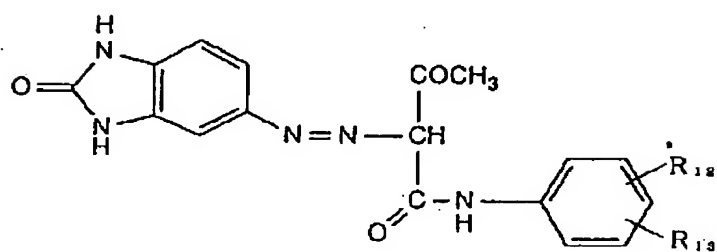
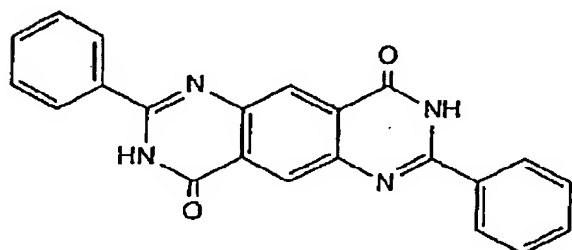
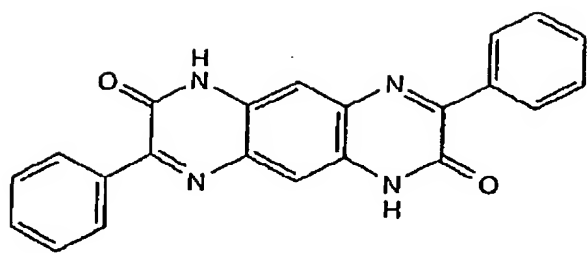


[0067]

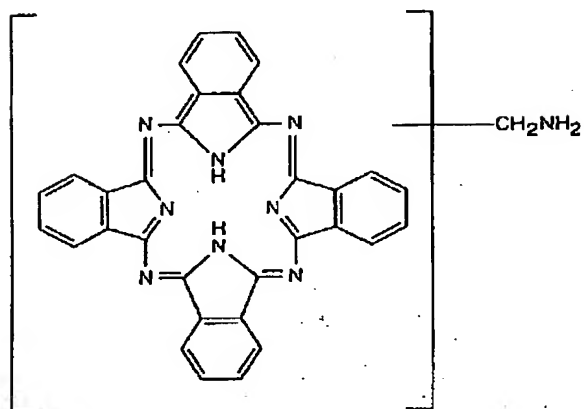
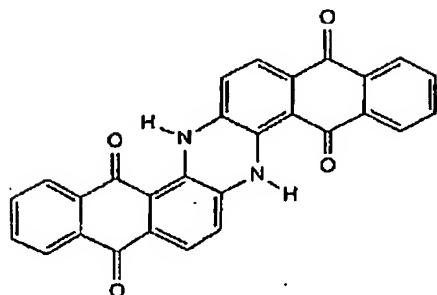
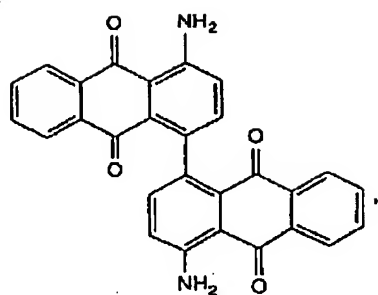
[Formula 25]



[0068]
[Formula 26]



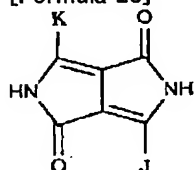
[0069]
[Formula 27]



及び

[0070]

[Formula 28]



[0071] (The inside of the above-mentioned formula, R1, R2, R3, R8, R9, and R12, R13, K and J are the same as the above-mentioned)

[0072] As a vinyl monomer used in a radical polymerization, cationic polymerization, and anionic polymerization Just possible [a polymerization] For example, ethylene; Buta -1, 3-diene, 2-methyl swine -1, 3-diene, 2-chloro swine -1, 1, and the dienes like 3-diene; Styrene, Alpha methyl styrene; An acrylic acid, methacrylic acids, those methyl ester, The ester like ethyl ester and butyl ester; Acrylamide, methacrylamide; — acrylonitrile and methacrylonitrile; — vinyl acetate — The vinyl ester like vinyl propionate; The methyl vinyl ether, The vinyl ether like ethyl vinyl ether and isobutyl vinyl ether; A methyl vinyl ketone, A methyl vinyl ketone like a methyl isopropenyl ketone; an allyl compound like an allyl compound accord, an allyl chloride, an acetic-acid allyl compound, a vinyl chloride, and a vinylidene chloride is mentioned. Furthermore, as a monomer used in cationic polymerization, cyclic ether like 2-methyl-2-oxazoline or the lactone like propiolactone is mentioned for the N-carboxy-alpha-amino acid like a gamma-methyl-L-glutamine acid anhydride in anionic polymerization again. Two or more the mixture or the copolymers of these monomers can also be used.

[0073] In a radical polymerization, especially desirable things are styrene, acrylonitrile, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, a methyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, vinyl acetate, and a vinyl chloride.

[0074]

[Example]

It is THF about example 1 Quinacridone 3g, adipic-acid dichloride 2.0ml, and pyridine 2.0ml. It mixed in 100ml and stirred violently at 60 degrees C for 2 hours. Next, generated acyl Quinacridone was filtered and it washed by THF. t-butyl hydro peroxide 20.0ml and 0.40g of sodium hydroxides were mixed to this, and mixture was made to react at 20 degrees C among nitrogen gas for 12 hours. Filtration, the methanol, and the acetone washed the product after reaction termination, it dried at the room temperature, and Quinacridone into which t-butyl par OKISHIESUTERU radical was introduced was obtained. Quinacridone 1.0g and 10.0ml of methyl methacrylates into which the above-mentioned t-butyl par OKISHIESUTERU radical was introduced were mixed, and it heated for 30 minutes at 70 degrees C, stirring under nitrogen-gas-atmosphere mind. This reaction mixture was opened into the superfluous methanol, and precipitation was filtered, it dried, and 1.2g of quinacridone pigments graft-ized by the polymethyl methacrylate was obtained (20% of rates of a graft).

[0075] The quinacridone pigment in example 2 example 1 which used the acrylic-acid amide instead of the methyl methacrylate, and was graft-ized by the polyacrylic acid amide was obtained (24% of rates of a graft).

[0076] 1.18g of pyrrolo pyrrole pigments in example 3 example 1 which used 1 and 4-diketo pyrrolo pyrrole instead of Quinacridone, and were graft-ized by the polymethyl methacrylate was obtained (18% of rates of a graft).

[0077] 1.25g of corresponding pyrrolo pyrrole pigments in example 4 example 1 which used the screw (chlorophenyl) -1 and 4-diketo pyrrolo pyrrole instead of Quinacridone, used the methyl vinyl ether instead of the methyl methacrylate, and were graft-ized by the polymethyl vinyl ether was obtained (25% of rates of a graft).

[0078] 80.0ml (0.5 mol/L) of toluene solutions of example 5 isobutyl vinyl ether and 10.0ml (0.08 mol/L) of toluene solutions of trifluoroacetic acid were mixed, 10.0ml (0.10 mol/L) of toluene solutions of a zinc chloride was added to this, cationic polymerization was carried out at 0 degree C to the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind for 1 hour, and living poly isobutyl vinyl ether was prepared. Quinacridone 1.0g was added into this living-polymer solution, after stirring for 30 minutes and making it react at 0 degree C, the reaction mixture was opened into the methanol, the product was filtered, and 1.15g of quinacridone pigments which dried and were graft-ized by poly isobutyl vinyl ether was obtained (15% of rates of a graft).

[0079] 1.21g of pyrrolo pyrrole pigments in example 6 example 5 which used the 1 and 4-dithio keto pyrrolo pyrrole instead of Quinacridone, and were graft-ized by poly isobutyl vinyl ether was obtained (21% of rates of a graft).

[0080] 7mmol(s) of 2-methyl-2-oxazoline 0.12ml and Para toluenesulfonic acid were mixed to example 7 acetonitrile 100ml, and the polymerization was carried out at 80 degrees C to the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind for 20 hours. Added Quinacridone 1.0g to the generated living-polymer solution, it was made to react for further 1 hour, and 1.14g of quinacridone pigments graft-ized in Pori (2-methyl-2-oxazoline) was obtained (14% of rates of a graft).

[0081] 1.20g of perylene pigments in example 8 example 7 which used the perylene carbodiimide instead of Quinacridone and were graft-ized in Pori (2-methyl-2-oxazoline) was obtained (20% of rates of a graft).

[0082] Put Quinacridone 1g and 80ml of toluene solutions of 0.2g of polymethyl methacrylates into the glass bottle of 200ml ** with glass bead 50g, the ball meal was made to distribute for 6 hours, and dispersion liquid were prepared so that it might correspond to example of comparison 1 example 1.

[0083] Polyacrylic acid amide 0.24g was used instead of the polymethyl methacrylate in the example 1 of a comparison, and dispersion liquid were similarly prepared so that it might correspond to example of comparison 2 example 2.

[0084] Put 80ml of THF solutions (example of comparison 3 screw (chlorophenyl) -1, and 4-diketo pyrrolo pyrrole 1.0g, and polymethyl-vinyl-ether 0.25g) into the glass bottle of 200ml ** with glass bead 50g, the ball meal was made to distribute for 8 hours, and dispersion liquid were obtained.

[0085] The example of a trial (distributed stability test)

Mixed 1.0g of organic pigments prepared in the organic pigment and the examples 1-3 of a comparison which were prepared in the examples 1-8, and which were graft-ized to 80ml of every dispersion media, the ultrasonic washer was made to distribute for 10 minutes, and dispersion liquid were prepared. After putting the prepared dispersion liquid for two days, the amount (A) of the pigment currently distributed among supernatant liquor was measured, and it asked for weight % (A/Bx100) to the amount (B) of the used pigment. As a result was shown in a table 1, distributed stability of the pigment with which the example was graft-ized improved more clearly than the pigment which the example of a comparison only distributed.

[0086]

[A table 1]

表1

| 分散液の組成 | | | | |
|--------|---------------------------|--------|-------|-----|
| | ポリマー 顔料 | | 分散媒 | 重量% |
| 実施例 1 | PMMA+QD | 1.2 g | トルエン | 78% |
| 2 | PAA+QD | 1.2 g | 水 | 63 |
| 3 | PMMA+DPP | 1.2 g | T H F | 85 |
| 4 | PMVE+C ₆₀ -DPP | 1.25 g | T H F | 74 |
| 5 | PIBVE+QD | 1.15 g | トルエン | 88 |
| 6 | PIBVE+DPP | 1.21 g | T H F | 82 |
| 7 | PMeOZO+QD | 1.14 g | T H F | 76 |
| 8 | PMeOZO+ペリレン | 1.20 g | トルエン | 68 |
| 比較例 1 | PMMA 0.2 g/QD | 1 g | トルエン | 13 |
| 2 | PAA 0.2 g/QD | 1 g | 水 | 6 |
| 3 | PMVE 0.25 g/DPP | 1 g | T H F | 21 |

PMMA=ポリメタクリル酸メチル

PAA=ポリアクリル酸アミド

PMVE=ポリメチルビニルエーテル

PIBVE=ポリイソブチルビニルエーテル

PMeOZO=ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)

QD=キナクリドン

DPP=1,4-ジケトピロピロール

[0087]

[Effect of the Invention] Since a large number have covered [the polymer graft-ized on the surface of the organic pigment] in the shape of a mustache according to the approach of this invention, the distributed stability in a methanol and the good solvent of a graft-ized polymer like benzene improves, and compatibility with resin etc. is good.

[0088] As shown in the example of a comparison of the above-mentioned example of a trial, with the pigment which is not graft-ized, in that by which some polymers only introduced the polymerization initiation radical into the pigment front face on the pigment front face of this invention to only adsorbing weakly, the polymerization of a monomer is started and the graft of the polymer is carried out to a pigment front face by the direct chemical bond. The rate of a graft can be preferably adjusted at 3 - 80% 0.1 to 200%.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-302227

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 B 67/08

識別記号

序内整理番号

F I

C 0 9 B 67/08

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平7-110723

(22) 出願日

平成7年(1995)5月9日

(71) 出願人 000229209

日本チバガイギー株式会社

兵庫県宝塚市美幸町10番66号

(72) 発明者 坪川 紀夫

新潟県新潟市寺尾台3丁目4番15号

(72) 発明者 山本 宏

兵庫県宝塚市泉町22-5

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 グラフト化された有機顔料の製造法

(57) 【要約】

【構成】 有機顔料表面に導入した、ラジカル種にビニルモノマーをラジカル重合させるか、有機顔料にリビングポリマーを反応させて、グラフト化された有機顔料を得る。

【効果】 媒体中で優れた分散安定性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機顔料表面に導入したラジカル発生種にビニルモノマーをラジカル重合させることを特徴とする、有機顔料表面にビニルポリマーがグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項 2】 ラジカル発生種がパーオキシエステル又はアゾ化合物である、請求項 1 の製造法。

【請求項 3】 有機顔料表面に導入したカチオン発生種にモノマーをカチオン重合させることを特徴とする、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項 4】 カチオン発生種がカルボキシル基、アシリウム・パークロレート基又はアシルクロリド基である、請求項 3 の製造法。

【請求項 5】 有機顔料表面に導入したアニオン発生種にモノマーをアニオン重合させることを特徴とする、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項 6】 有機顔料表面のアミノ基に N-カルボキシー- α -アミノ酸無水物を反応させてアニオン開環重合させることを特徴とする、有機顔料表面にポリアミノ酸 (CO-CH(R)-NH)_n がグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項 7】 有機顔料表面のアミノ基にリビングポリマーを反応させることを特徴とする、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製造法。

【請求項 8】 リビングポリマーがイソブチル-ビニルエーテル又は 2-メチル-2-イソオキサゾリンのカチオン重合により得られる、請求項 7 の製造法。

【請求項 9】 有機顔料が、ベリレン顔料、キナクリドン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、インジゴ顔料、キノフタロン顔料又はピロロピロール顔料である、請求項 1～8 のいずれか 1 項の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された分散性、相溶性が改善された有機顔料に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機顔料を合成樹脂、インキ、塗料等に配合し着色する場合に、媒体中の分散性や樹脂との相溶性が問題になる。従来これを改善するため、顔料表面をアニオン性高分子化合物とカチオン性界面活性剤又はカチオン性高分子化合物との反応生成物で被覆固定させる方法（特開昭 55-120664 号）、顔料粒子をビニル重合体又はセルロース重合体で被覆する方法（特開平 5-222313 号）等が知られている。また、アニオ

ン性又はカチオン性乳化剤及び還元剤の存在下に水相中で顔料にビニルモノマーをグラフト重合させる方法（特開昭 52-135337 号）が知られているが、分散性等が充分なものではない。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明は、有機顔料表面にポリマーがグラフト化された有機顔料の製造方法であって、次のいくつかの方法により実施することができる。

(A) 有機顔料表面に導入したラジカル種にビニルモノマーをラジカル重合させる方法。

(B) 有機顔料表面に導入したカチオン発生種にモノマーをカチオン重合させる方法。

(C) 有機顔料の表面に導入したアニオン発生種にモノマーをアニオン重合させる方法。又は有機顔料表面のアミノ基に N-カルボキシー- α -アミノ酸無水物を反応させてアニオン開環重合させる方法。

(D) 有機顔料表面のアミノ基にリビングポリマーを反応させる方法。

【0004】 A 法、B 法及び C 法を実施するに際して、有機顔料表面にラジカル種、カチオン種又はアニオン種を導入するには、アシルクロリド基を介して行うことができる。アシルクロリド基の導入は、ジカルボン酸ジクロリド、例えばテレフタル酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリドと有機顔料とを、ベンゼン、トルエン、キシレン、THF、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ヘキサン、エーテルのような溶媒中で、ピリジンの存在下に 40～80℃で 30 分～16 時間反応させることにより、有機顔料表面の 1 級アミン又は 2 級アミンの N 原子にアシルクロリドが結合したものが得られる。このものは 20～40℃で 2～18 時間乾燥する。

【0005】 A 法

A 法はラジカル重合法であり、前述の有機顔料に結合したアシルクロリドに導入すべきラジカル発生種としては、例えば α -ブチルヒドロパーオキシド及びアゾ化合物があげられる。アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビス〔2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル〕、2, 2'-アゾビス〔(イミダゾリン-2-イル)プロパン〕が用いられる。この反応は、水酸ナトリウムのような塩基の存在下に、上記有機溶媒中で反応させる。ラジカル種として α -ブチルヒドロパーオキシドを用いた場合の反応式は次のとおりであり、 α -ブチルパーオキシエステル基が導入された有機顔料 (1) が得られる。得られた顔料 (1) は濾過し、メタノール、アセトン等で洗浄後、室温にて真空乾燥して保存することができる。

【0006】

【化 1】



*より開始された連鎖は次々とモノマーを付加して成長する。

【化2】



※ gClO_4)を反応させることによりアシリウム・パーク
ロレート ($\text{R}-\text{CO}^+ \text{ClO}_4^-$)を生成させることによ
り行うことができる。この反応は次式に示すように、

【 0 0 1 0 】

【化3】



時間THFを重合させることにより、ポリエーテルがグラフト化された有機顔料（４）を得ることができる。ま

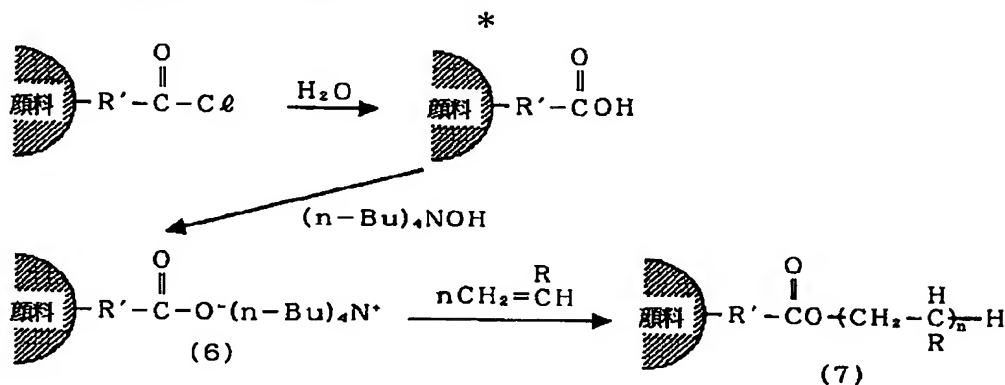
た、 AgClO_4 を反応させて得られた $-\text{R}'-\text{CO}^+\text{ClO}_4^-$ を開始剤として、例えばプロピオラク톤をベンゼン、トルエン、ジクロロメタンのような溶媒中で、 $-60^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ にて 30 分～6 時間反応させ、ポリマーがグラフト化された有機顔料 (5) を得ることができる。

*【0012】C 法

C 法はアニオン重合であり、アニオン種の生成は、次の反応式に示すように、

【0013】

【化 4】



【0014】前述の有機顔料表面に結合したアシルクロリドを加水分解後、例えばテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを反応させることにより行なうことができる。生成した $\text{R}-\text{COO}^-(\text{n-Bu})_4\text{N}^+$ (6) を開始剤として、ビニルモノマーとアニオン重合させることによりグラフト化された有機顔料 (7) が得られる。また例えば有機顔料に N-カルボキシー- α -アミノ酸無水物を反応させてアニオン重合させると、環が開裂して生成したポリアミノ酸 $(\text{CO}-\text{CHR}-\text{NH})_n$ が有機顔料表面※

※のアミノ基に結合してグラフト化される。

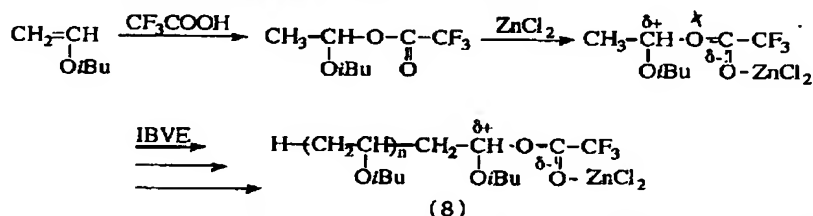
【0015】D 法

20 D 法は有機顔料にリビングポリマーを反応させる方法である。

【0016】①リビングポリマーとして用いるイソブチルビニルエーテルのポリマーカチオン (8) の製造は次式により示される。

【0017】

【化 5】



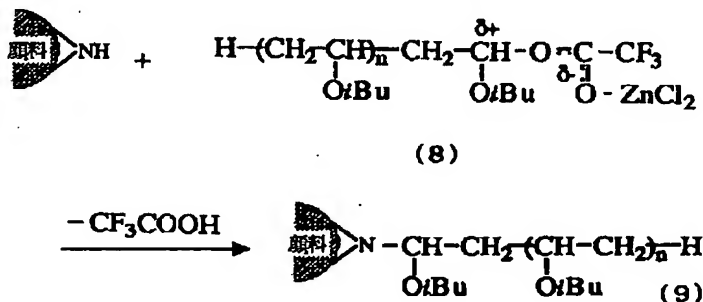
【0018】即ち、イソブチルビニルエーテル (IBVE) をトリフルオロ酢酸と、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、THF、エタノール、アセトンのような溶媒中で反応させ、この反応生成物に塩化亜鉛を加えて $-10\sim 120^\circ\text{C}$ で 20 分～30 時間反応させて重合させることによりリビングポリマー (8) が得られる。

(8)

★【0019】得られたリビングポリマー (8) に有機顔料を加えて反応させることにより、次式に示すように顔料の 1 級アミノ基又は 2 級アミノ基にイソブチルビニルエーテルポリマーが結合し、グラフト化された有機顔料 (9) が生成する。

【0020】

【化 6】

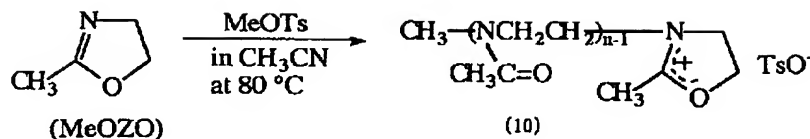


【0021】②リビングポリマーとして用いる 2-メチル-2-イソオキサゾリン (MeOZO) のポリマー

(10) は、次式に示すように MeOZO を p-トルエンスルホン酸 (MeOTs) の存在下にアセトニトリル

中で反応させることにより製造される。

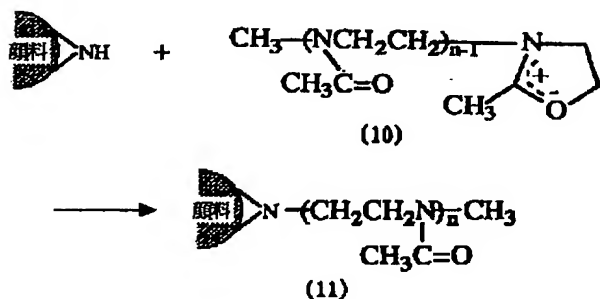
【0022】



【0023】得られたリビングポリマー(10)に有機顔料を加えて次式で示すように反応させることにより、ポリMeOZOでグラフト化された有機顔料(11)が

【0024】

【化8】

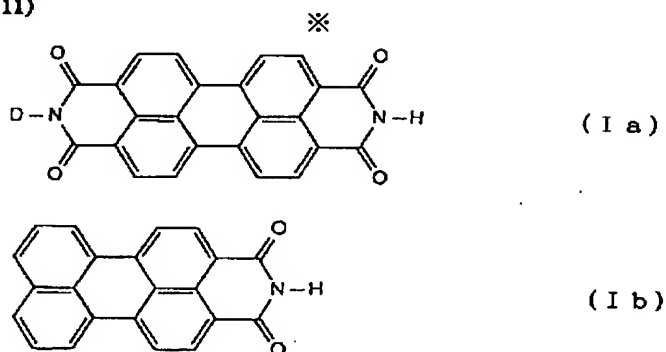


※【0025】有機顔料としては、特に1級アミノ基又は2級アミノ基を有する有機顔料が好ましく、例えばペリレン顔料、キナクリドン顔料、アゾ顔料、アントキラクシノン顔料、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、インジゴ顔料、キノフタロン顔料及びピロロピロール顔料が挙げられ、具体的には次の顔料である。

【0026】ペリレン顔料としては、次式(Ia)又は(Ib)で表わされるピリレンカルボキシイミドが含まれる。

【0027】

【化9】

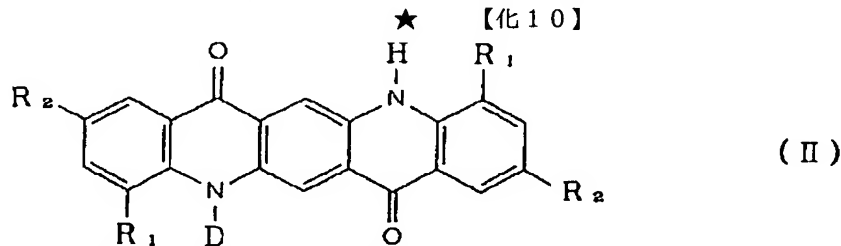


【0028】(式中、Dは水素原子、C₁-C₆アルキル基、フェニル基又はハロゲン又はC₁-C₄アルキルで置換されていてもよいベンジル基もしくはフェネチル基を示す)

★【0029】キナクリドン顔料としては、次式(II)で表わされるものが含まれる。

【0030】

【化10】



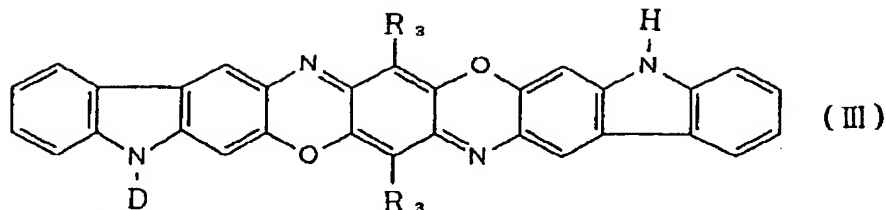
【0031】(式中、R₁及びR₂は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C₁-C₁₈アルキル基、C₁-C₄アルコキシ基又はフェニル基を示し、Dは前述と同じ)

【0032】ジオキサジン顔料としては、次式(III)で

表わされるものが含まれる。

【0033】

【化11】

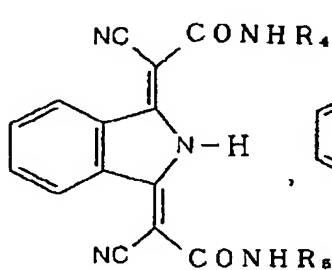


【0034】(式中、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子又は $C_1 - C_{18}$ アルキル基を示し、D は前述と同じ) * (V) 又は (VI) で表わされるものが含まれる。

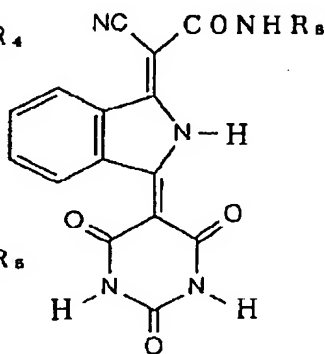
【0035】イソインドリン顔料としては、式 (IV)、*

【0036】

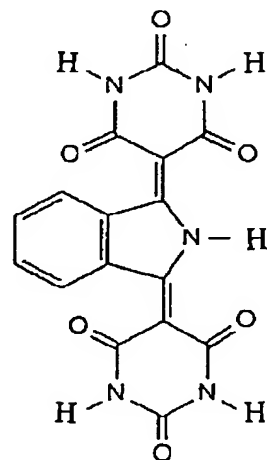
【化12】



(IV)



(V)



(VI)

【0037】(式中、 R_4 は

【0038】

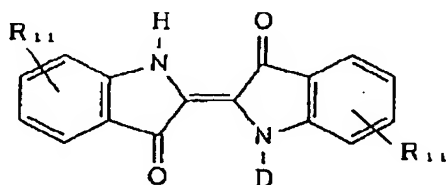
【化13】



【0039】を示し； R_5 は水素原子、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基、ベンジル基又は式

【0040】

【化14】



【0044】(式中、 R_{11} は水素原子、シアノ基、 $C_1 - C_4$ アルキル基、 $C_1 - C_4$ アルコキシ基又はハロゲン原子を示し、D は前述と同じ)

【0045】アゾ顔料としては、式 (VIII) で表わされ



【0041】を示し； R_6 は R_4 と同じ意味を示し； R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ水素原子、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基、 $C_1 - C_4$ アルコキシ基、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基を示す)

【0042】インジゴ顔料としては、式 (VII) で表わされるものが含まれる。

【0043】

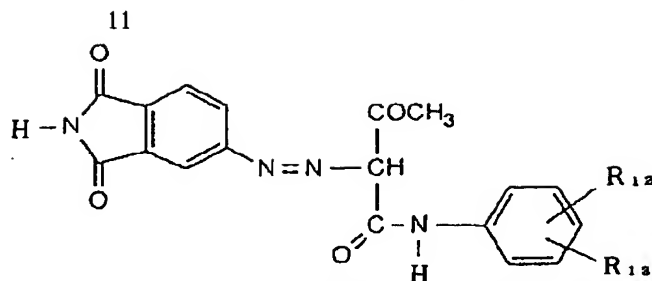
【化15】

(VII)

るアゾベンゾイミダゾロンが含まれる。

【0046】

【化16】



(VIII)

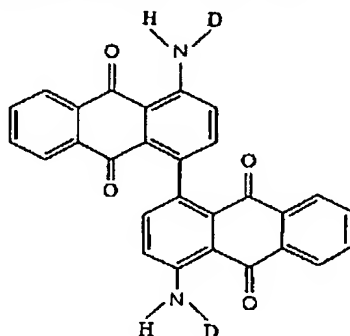
【0047】(式中、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_4$ アルキル基、 $C_1 - C_4$ アルコキシ基を示す)

*表わされるものが含まれる。

【0049】

10 【化17】

【0048】アントラキノン顔料としては、式 (IX) で*



(IX)

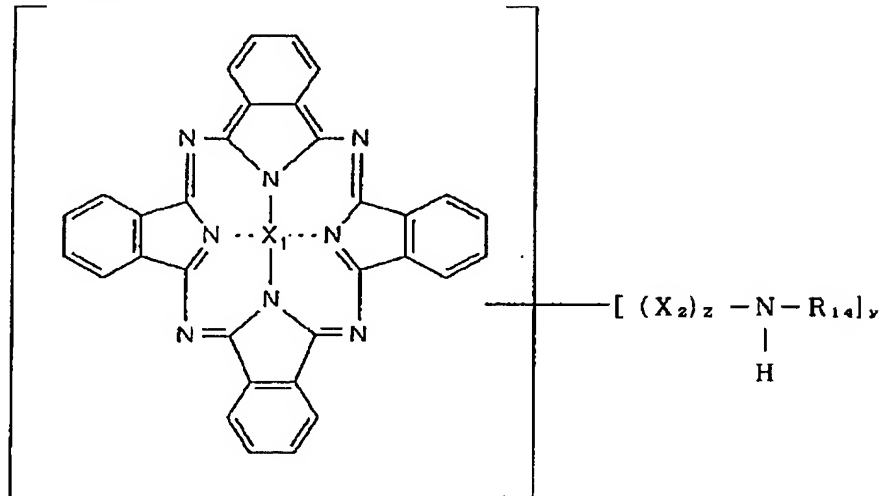
【0050】(式中、Dは前述と同じ)

※【0052】

【0051】フタロシアニン顔料としては、式 (X) で表わされるものが含まれる。

【化18】

※

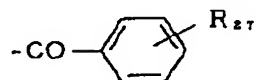


(X)

【0053】(式中、 X_1 は H_2 、 Zn 、 Ni 、 Fe 又は V を示し； X_2 は $-CH(R_{15})-$ 又は $-SO_2-$ を示し； R_{14} は水素原子、 $C_1 - C_4$ アルキル基、 $-NH$ R_{15} 、 $-NHCO R_{16}$ 、 $-CO R_{16}$ 又は式

【0054】

【化19】



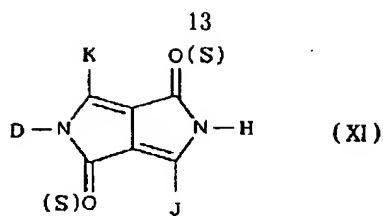
【0055】を示し； R_{15} は水素原子又は $C_1 - C_4$ アルキル基を示し； R_{16} は $C_1 - C_4$ アルキル基を示し；

40 R_{17} は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_4$ アルキル基又は $C_1 - C_4$ アルコキシ基を示し； z は0又は1を示し； y は1~4の整数を示す)

【0056】ピロロピロール顔料としては、式 (XI) で表わされるピロロ〔3, 4-C〕ピロールが含まれる。

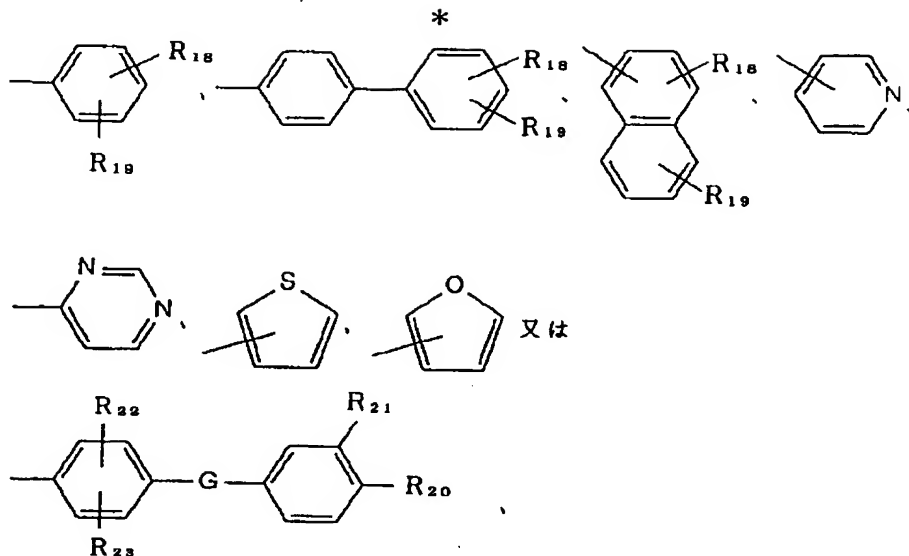
【0057】

【化20】



14

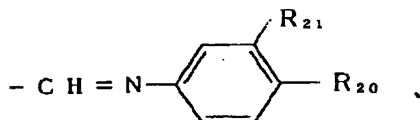
*【0058】(式中、K及びJはそれぞれ式
【0059】
【化21】



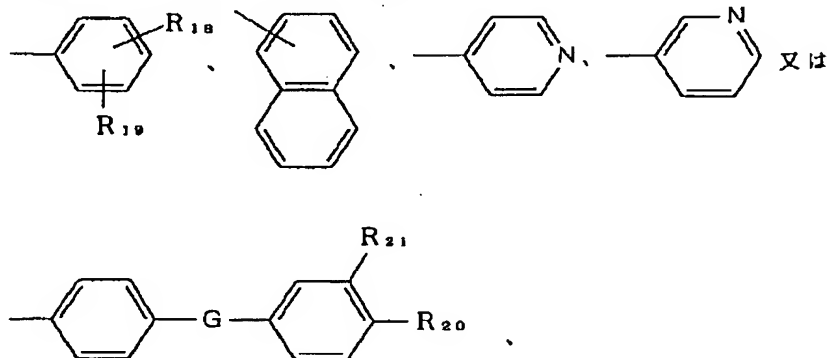
【0060】を示し； R_{18} 及び R_{19} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ基、 $C_1 - C_{18}$ アルキルメルカプト基、 $C_1 - C_{18}$ アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、フェニル基、トリフルオロメチル基、 $C_5 - C_6$ シアノアルキル基、 $-CH=N-(C_1 - C_{18}$ アルキル)、式

【0061】

【化22】



【0062】、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピペラジニル基、ピロリル基、オキサゾリル※



【0064】を示し； R_{18} 及び R_{19} はそれぞれ水素原子、塩素原子、フッ素原子、 $C_1 - C_4$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、 $C_1 - C_6$ アルキルアミノ

※基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、モルホリニル基、ピペラジニル基又はピロリジニル基を示し；Gは $-CH_2-$ 、 $-CH(C_1 - C_{18})-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-NR_{24}$ を示し； R_{20} 及び R_{21} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ基又はシアノ基を示し； R_{22} 及び R_{23} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は $C_1 - C_6$ アルキル基を示し； R_{24} は水素原子又は $C_1 - C_6$ アルキル基を示す)

【0063】特に、式(XI)において、K及びJはそれぞれ

【化23】

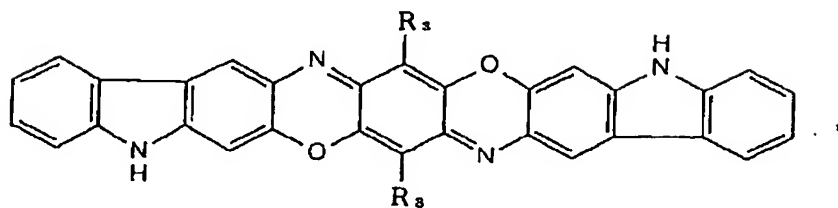
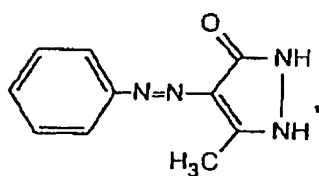
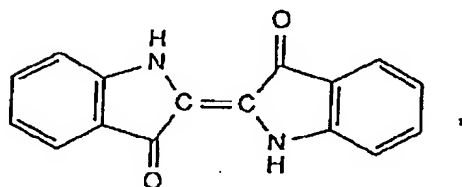
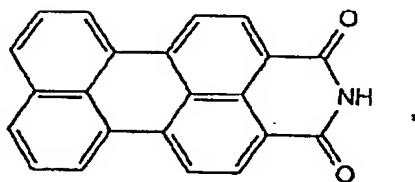
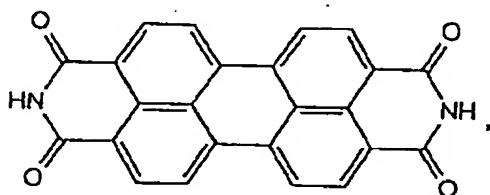
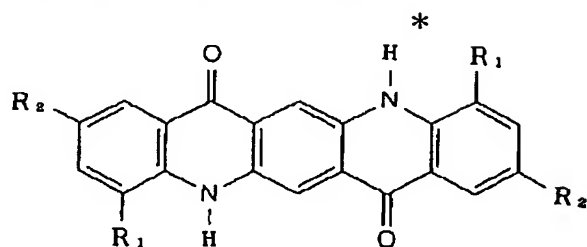
基、シアノ基又はフェニル基を示し；Gは、 $-O-$ 、 $-NR_{24}$ 、 $-N=N-$ 又は $-SO_2-$ を示し； R_{20} 及び R_{21} はそれぞれ水素原子を示し； R_{24} は水素原子、メチル

基又はエチル基を示すものが好ましい。

*【0066】

【0065】本発明で用いる有機顔料には、更に次のものが含まれる。

【化24】



【0067】

【化25】

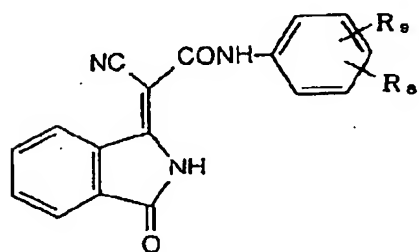
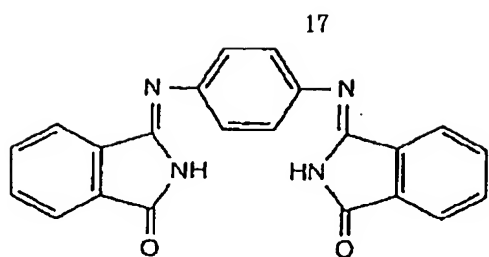
(10)

特開平8-302227

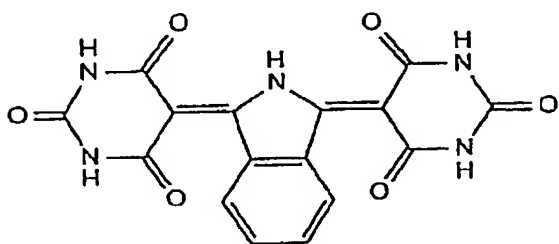
18

【0068】

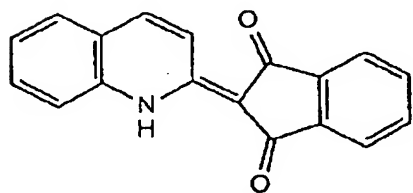
【化26】



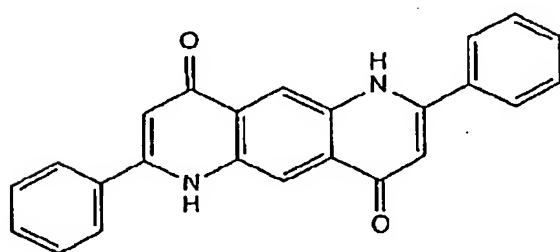
10

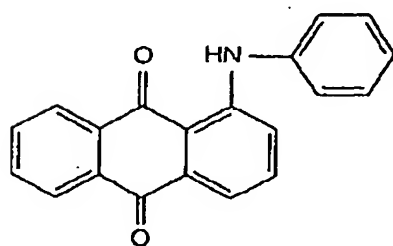
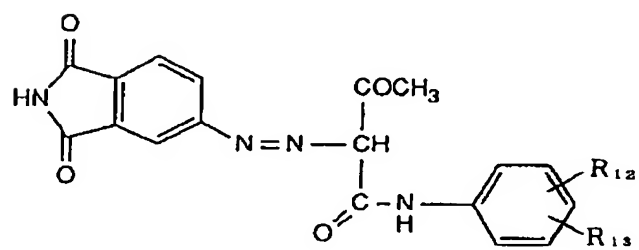
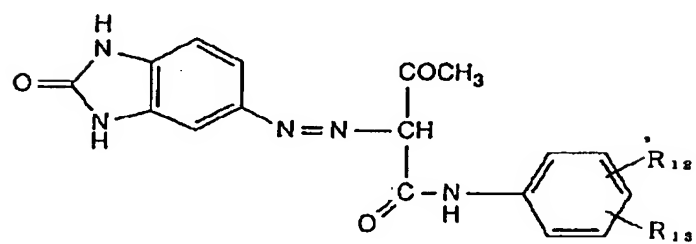
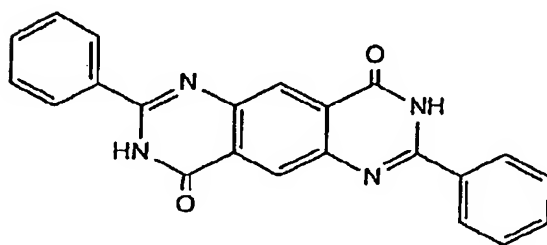
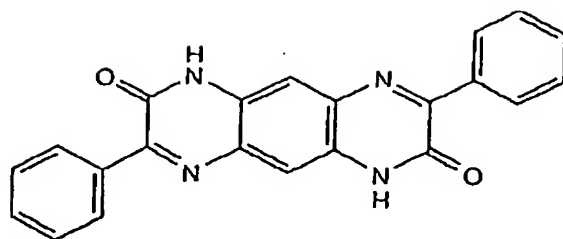


20



30

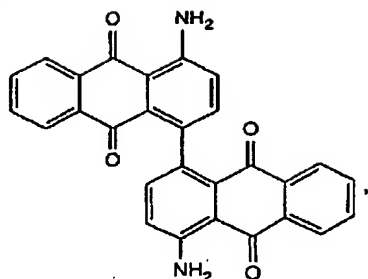




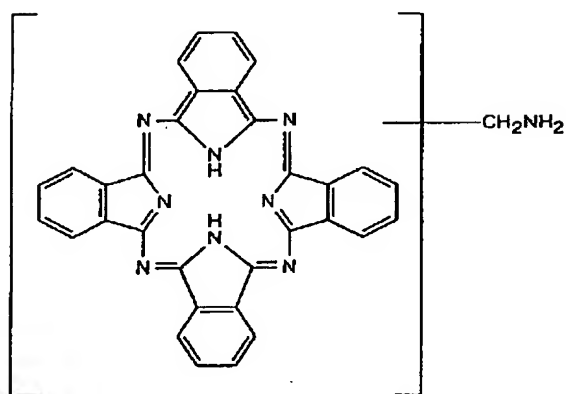
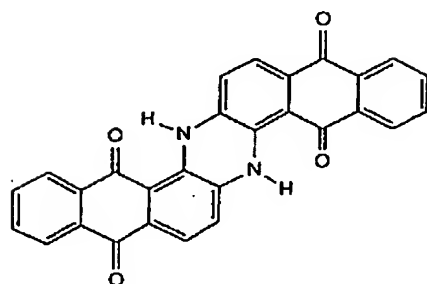
【0069】

【化27】

21



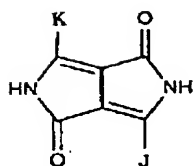
22



及び

【0070】

【化28】



【0071】(上記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、K及びJは前述と同じ)

【0072】ラジカル重合、カチオン重合及びアニオン重合において用いられるビニルモノマーとしては、重合可能なものであればよく、例えば、エチレン；ブター1, 3-ジエン、2-メチルブター1, 3-ジエン、2-クロロブター1, 3-ジエンのようなジエン類；スチレン、 α -メチルスチレン；アクリル酸、メタクリル酸、それらのメチルエステル、エチルエステル、ブチルエステルのようなエステル類；アクリルアミド、メタクリルアミド；アクリロニトリル及びメタクリロニトリル；ビニルアセテート、ビニルプロピオネートのような

ビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類；メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンのようなメチルビニルケトン；アリルアルコール、塩化アリル、酢酸アリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンのようなアリル化合物が挙げられる。更にカチオン重合において用いられるモノマーとしては、2-メチル-2-オキサゾリンのような環状エーテルあるいはプロピオラクトンのようなラクトン類が、またアニオン重合においては γ -メチル-L-グルタミン酸無水物のようなN-カルボキシ- α -アミノ酸類などが挙げられる。これら単量体の2つ以上の混合物又は共重合体も使用することができる。

【0073】ラジカル重合において特に好ましいのは、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、酢酸ビニル及び塩化ビニルである。

【0074】

【実施例】

40

50

実施例 1

キナクリドン 3 g、アジピン酸ジクロリド 2.0 ml 及び
 ピリジン 2.0 ml を THF 100 ml 中に混合し、60
 °C で 2 時間はげしく攪拌した。次に生成したアシルキナ
 クリドンを濾過し、THF で洗浄した。これに α -ブチル
 ハイドロパーオキシド 20.0 ml と水酸化ナトリウム
 0.40 g を混合し、混合物を窒素ガス中 20°C で 12
 時間反応させた。反応終了後、生成物を濾過、メタノール
 とアセトンで洗浄し、室温で乾燥して、 α -ブチルパー
 オキシエステル基が導入されたキナクリドンを得た。上
 記 α -ブチルパーオキシエステル基の導入されたキナ
 クリドン 1.0 g とメタクリル酸メチル 10.0 ml を混
 合し、窒素雰囲気下に攪拌しつつ 70°C で 30 分間加熱
 した。この反応混合物を過剰のメタノール中にあけ、沈
 澱を濾過、乾燥して、ポリメタクリル酸メチルによりグラ
 フト化されたキナクリドン顔料 1.2 g を得た (グラ
 フト率 20%)。

【0075】実施例 2

実施例 1 における、メタクリル酸メチルの代わりにアクリ
 ル酸アミドを用い、ポリアクリル酸アミドによりグラ
 フト化されたキナクリドン顔料を得た (グラフト率 24
 %)。

【0076】実施例 3

実施例 1 における、キナクリドンの代りに 1, 4-ジケ
 トピロロピロールを用い、ポリメタクリル酸メチルによ
 りグラフト化されたピロロピロール顔料 1.18 g を得
 た (グラフト率 18%)。

【0077】実施例 4

実施例 1 における、キナクリドンの代りにビス (クロロ
 フェニル)-1, 4-ジケトピロロピロールを用い、メ
 タクリル酸メチルの代りにメチルビニルエーテルを用い
 て、ポリメチルビニルエーテルによりグラフト化された
 対応するピロロピロール顔料 1.25 g を得た (グラ
 フト率 25%)。

【0078】実施例 5

イソブチルビニルエーテルのトルエン溶液 (0.5 mol/
 L) 80.0 ml とトリフルオロ酢酸のトルエン溶液 (0.
 08 mol/L) 10.0 ml を混合し、これに塩化亜鉛のトル
 エン溶液 (0.10 mol/L) 10.0 ml を加え、窒素雰
 囲気下に 0°C で 1 時間カチオン重合させてリビングポリ
 イソブチルビニルエーテルを調製した。このリビングポリ
 マー溶液中へキナクリドン 1.0 g を加え、0°C で 30
 分間攪拌して反応させた後、反応混合物をメタノール中
 にあけ、生成物を濾過し、乾燥してポリイソブチルビ
 ニルエーテルでグラフト化されたキナクリドン顔料 1.1
 5 g を得た (グラフト率 15%)。

【0079】実施例 6

実施例 5 における、キナクリドンの代りに 1, 4-ジケ
 トピロロピロールを用い、ポリイソブチルビニルエ
 ーテルでグラフト化されたピロロピロール顔料 1.21
 g を得た (グラフト率 21%)。

【0080】実施例 7

アセトニトリル 100 ml に 2-メチル-2-オキサゾリ
 ン 0.12 ml とバタールエンズルホン酸の 7 mmol を混合
 し、窒素雰囲気下に 80°C で 20 時間重合させた。生成
 したリビングポリマー溶液にキナクリドン 1.0 g を加
 え、さらに 1 時間反応させ、ポリ (2-メチル-2-オ
 キサゾリン) でグラフト化されたキナクリドン顔料 1.
 14 g を得た (グラフト率 14%)。

【0081】実施例 8

実施例 7 における、キナクリドンの代りにペリレンカル
 ボジイミドを用い、ポリ (2-メチル-2-オキサゾリ
 ン) でグラフト化されたペリレン顔料 1.20 g を得た
 (グラフト率 20%)。

【0082】比較例 1

実施例 1 に対応するように、キナクリドン 1 g 及びポリ
 メタクリル酸メチル 0.2 g のトルエン溶液 80 ml をガ
 ラスピーズ 50 g と共に 200 ml 容のガラスビンに入
 れ、ボールミールにて 6 時間分散させて分散液を調製し
 た。

【0083】比較例 2

実施例 2 に対応するように、比較例 1 におけるポリメ
 タクリル酸メチルの代りにポリアクリル酸アミド 0.24
 g を用いて同様に分散液を調製した。

【0084】比較例 3

ビス (クロロフェニル)-1, 4-ジケトピロロピロー
 ル 1.0 g 及びポリメチルビニルエーテル 0.25 g の
 THF 溶液 80 ml をガラススピーズ 50 g と共に 200 ml
 容のガラスビンに入れ、ボールミールにて 8 時間分散さ
 せて分散液を得た。

【0085】試験例 (分散安定性試験)

実施例 1~8 で調製したグラフト化された有機顔料及び
 比較例 1~3 で調製した有機顔料各 1.0 g を分散媒 8
 0 ml に混合し、10 分間超音波洗浄器にて分散させて分
 散液を調製した。調製した分散液を 2 日間静置した後、
 上澄液中に分散されている顔料の量 (A) を測定し、使用
 した顔料の量 (B) に対する重量% ($A/B \times 100$)
 を求めた。結果は表 1 に示すように、実施例のグラフト
 化された顔料は、比較例の単に分散させた顔料よりも明
 らかに分散安定性が向上した。

【0086】

【表 1】

10

20

30

40

表1

| 分散液の組成 | | | | |
|--------|---------------------------|-------|------|-----|
| | ポリマー 顔料 | | 分散媒 | 重量% |
| 実施例 1 | PMMA+QD | 1.2g | トルエン | 78% |
| 2 | PAA+QD | 1.2g | 水 | 63 |
| 3 | PMMA+DPP | 1.2g | THF | 85 |
| 4 | PMVE+C ₆₀ -DPP | 1.25g | THF | 74 |
| 5 | PIBVE+QD | 1.15g | トルエン | 88 |
| 6 | PIBVE+DPP | 1.21g | THF | 82 |
| 7 | PMeOZO+QD | 1.14g | THF | 76 |
| 8 | PMeOZO+ペリレン | 1.20g | トルエン | 68 |
| 比較例 1 | PMMA 0.2g/QD | 1g | トルエン | 13 |
| 2 | PAA 0.2g/QD | 1g | 水 | 6 |
| 3 | PMVE 0.25g/DPP | 1g | THF | 21 |

PMMA=ポリメタクリル酸メチル

PAA=ポリアクリル酸アミド

PMVE=ポリメチルビニルエーテル

PIBVE=ポリイソブチルビニルエーテル

PMeOZO=ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)

QD=キナクリドン

DPP=1,4-ジケトピロロピロール

【0087】

【発明の効果】本発明の方法によれば、有機顔料の表面 30 にグラフト化されたポリマーがヒゲ状に多数が覆っているので、メタノール、ベンゼンのようなグラフト化されたポリマーの良溶媒中における分散安定性が向上し、また樹脂等との相溶性が良い。

【0088】上記試験例の比較例に示したように、グラ

フト化されていない顔料では一部のポリマーが単に顔料表面に弱く吸着しているだけであるのに対し、本発明の顔料表面に重合開始基を導入したものではモノマーの重合が開始され、顔料表面にポリマーが直接化学結合によりグラフトされる。グラフト率は0.1~200%、好ましくは3~80%で調節することができる。